

DE1282942B 19681114 Weichmachen von Mischpolymerisaten aus AEthylen
Assignee/Applicant: UNION CARBIDE CORP **Inventor(s) :** WARTMANN LLOYD HENRY
Priority (No,Kind,Date) : US30578763 A 19630830 A **Application(No,Kind,Date):**
DEU0014266 A 19640826 **IPC:** C 08F 45/26 A **Language of Document:** NotAvailable
Legal Status: There is no Legal Status information available for this patent



AUSLEGESCHRIFT

1 282 942

Deutsche Kl.: 39 b4 - 37/00
45/50

Nummer: 1 282 942

Aktenzeichen: P 12 82 942.4-43 (U 14266)

Anmeldetag: 26. August 1964

Auslegetag: 14. November 1968

1

Die Herstellung von Polyäthylen mit geringer Steifheit nach dem in der USA.-Patentschrift 2 153 553 beschriebenen Polymerisationsverfahren mit hoher Temperatur und hohem Druck ist bekannt. Die so hergestellten Polyäthylenmaterialien besitzen unter anderem eine verhältnismäßig geringe Steifheit in der Größenordnung von etwa 980 kg/cm² oder weniger. Dies stellt einen Gegensatz zu den nach Verfahren mit niedriger Temperatur und niedrigem Druck hergestellten Polyäthylenen dar, die eine Steifheit bis zu etwa 1120 kg/cm² und mehr haben.

Für das Polyäthylen mit geringer Steifheit gibt es viele industrielle Verwendungszwecke. So wurde es z. B. bei der Herstellung beschichteter Kunststoffe, biegsamer Filme, von Einpackfilmmaterialien, Druckflaschen- und flexiblen Behältern sowie verformten und stranggepreßten Gegenständen verwendet. Für viele Zwecke ist es jedoch zweckmäßig, Polyäthylen oder »polyäthylenähnliche« Kunststoffe zu verwenden, die eine wesentlich geringere Steifheit besitzen und wesentlich elastischer sind als die nach Verfahren mit hoher Temperatur und hohem Druck hergestellten Polyäthylenen.

Versuche, das Polyäthylen selbst weichzumachen, waren auf Grund der Unverträglichkeit der Weichmacher mit Polyäthylen und dem sogenannten »Aus-schwitzen« des Weichmachers aus dem Harz beim Stehen, selbst bei Zimmertemperatur, ohne Erfolg. Die Mischpolymerisation von Äthylen mit vielen monomeren organischen Verbindungen brachte eine teilweise Lösung des Problems, aber dieses Verfahren hat verschiedene Nachteile und Einschränkungen. Ein Nachteil dabei ist, daß man einige der monomeren organischen Verbindungen mit dem Äthylen nicht mischpolymerisieren kann. Ein weiterer Nachteil ist es, daß oft große Mengen des Comonomeren zur Herstellung eines Mischpolymerisates mit der erforderlichen geringen Steifheit und hohen Elastizität notwendig sind. Im Hinblick auf die den Mischpolymerisationsverfahren innewohnenden Schwierigkeiten verringert die erhöhte Comonomerenkonzentration die Produktivität eines gegebenen Polymerisationsreaktionsgefäßes, wodurch die Ausbeute an Mischpolymerisat verringert wird. Eine weitere Begrenzung dieses Verfahrens ist die Tatsache, daß die meisten technisch geeigneten Comonomeren wesentlich teurer sind als das Äthylen. Daher war das hergestellte Mischpolymerisat für eine konkurrenzfähige Verwendung auf dem Markt zu unwirtschaftlich.

Die Erfindung betrifft nun homogene, »polyäthylen-artige« Kunststoffpräparate mit geringer Steifheit, die

Weichmachen von Mischpolymerisaten aus Äthylen

Anmelder:

Union Carbide Corporation, New York, N. Y.
(V. St. A.)

Vertreter:

Dr. W. Schalk, Dipl.-Ing. P. Wirth,

Dipl.-Ing. G. E. M. Dannenberg,

Dr. V. Schmied-Kowarzik

und Dr. P. Weinhold, Patentanwälte,

6000 Frankfurt, Große Eschenheimerstr. 39

Als Erfinder benannt:

Lloyd Henry Wartmann, Charleston, W. Va.
(V. St. A.)

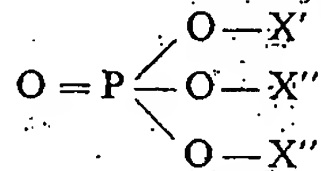
Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 30. August 1963 (305 787)

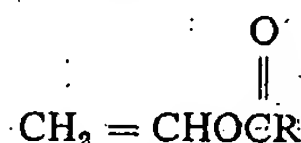
2

nicht die Nachteile der bisher bekannten weichgemachten Polyäthylenpräparate aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von als Weichmacher für Polymere bekannten organischen Phosphaten der allgemeinen Formel



in welcher X' eine Alkylgruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und X'' eine Alkylgruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. die Phenyl- und Naphthylgruppe, eine Alkarylgruppe, wie z. B. eine alkylsubstituierte Benzol- und alkylsubstituierte Naphthalin-Gruppe, in welcher der Alkylbestandteil 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält und der Benzol- und Naphthalinteil in mindestens einer Stellung substituiert ist, eine Aarylgruppe, wie z. B. die Benzylgruppe, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. die Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. die Cyclopropyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppe, bedeutet, zum Weichmachen von Mischpolymerisaten aus Äthylen und Vinylestern der allgemeinen Formel



in welchen R für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht. Die Mischpolymerisate enthalten 5 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 12 bis 25 Gewichtsprozent, Vinylester.

Mischpolymerisat und Weichmacher werden in bekannter Weise genügend lange gemischt, um eine völlige Einverleibung des Weichmachers in das Mischpolymerisat und so die Herstellung eines homogenen Produktes zu gewährleisten. Die Verwendung der angegebenen Weichmacher verringert die Steifheit des Mischpolymerisates und erhöht seine Elastizität, ohne daß die Verwendung größerer Mengen an Comonomeren bei der Herstellung des Mischpolymerisates notwendig ist, wodurch die oben genannten Nachteile und Beschränkungen umgangen werden.

Brauchbare monomere Vinylester sind z. B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Es wurde festgestellt, daß mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe sich die Verträglichkeit eines gegebenen Weichmachers mit dem Äthylen-Vinylester-Mischpolymerisat verringert und eine höhere Vinylesterkonzentration im Mischpolymerisat zur Erzielung einer entsprechenden Verträglichkeit des Weichmachers mit dem Mischpolymerisat notwendig ist.

Erfindungsgemäß können als Weichmacher z. B. Tri-(2-äthylhexyl)-phosphat und 2-Äthylhexyldiphenylphosphat verwendet werden.

Es wird darauf hingewiesen, daß diese Weichmacher im allgemeinen durch ihre unerwartet hohe Verträglichkeit mit den genannten Mischpolymerisaten und ihre Stabilität und Nichtflüchtigkeit aus den weichgemachten Mischpolymerisatpräparaten gekennzeichnet sind. Der besondere, ausgewählte Weichmacher sowie seine Menge hängen unter anderem von der Konzentration des Comonomeren im Mischpolymerisat, dem Maß an Verträglichkeit des Weichmachers mit dem Mischpolymerisat, der chemischen Zusammensetzung des Weichmachers und der gewünschten Steifheit des weichgemachten Mischpolymerisatpräparates ab. Die entsprechende Auswahl des Weichmachers wird daher von den obigen Überlegungen bestimmt und kann vom Fachmann leicht getroffen werden. Selbstverständlich wird vorzugsweise ein solcher Weichmacher verwendet, der mit dem Mischpolymerisat gut verträglich und bei Verwendung in geringen Mengen wirksam ist.

In den meisten Fällen können die Weichmacherkonzentrationen bis zu 60 Teilen Weichmacher je 100 Teile Harz, vorzugsweise zwischen 5 und 40 Teilen Weichmacher je 100 Teile Harz, betragen.

Der Verträglichkeitsbereich für Trioctylphosphat, das zur Verwendung mit Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisaten mit unterschiedlichem Vinylacetatgehalt geeignet sind, ist in Fig. 1 dargestellt; dort ist die Vinylacetatmenge in Gewichtsprozent im Mischpolymerisat als Ordinate und die Weichmachermenge in Gewichtsteilen je 100 Teile Äthylen-Vinylacetat-Harz als Abszisse angegeben.

Die Bereiche von Verträglichkeit und Unverträglichkeit der Weichmacher mit dem Mischpolymerisat werden in Fig. 1 klar gezeigt.

So sollte z. B. in Fig. 1 bei der Vinylacetatkonzentration im Mischpolymerisat von 22% die Weichmacherkonzentration unter 62 Teile je 100 Teile Harz liegen, wie aus der Kurve hervorgeht.

Hinsichtlich Fig. 1 wird darauf hingewiesen, daß diese Kurve durch visuelle Untersuchung der weichgemachten Produkte aufgestellt wurde; die Untersuchung erfolgte zur Bestimmung des Ausschwitzens des Weichmachers aus den weichgemachten Mischpolymerisatpräparaten nach zweöchigem Altern bei Zimmertemperatur (etwa 25°C). Daher ist es vorzuziehen, den Weichmacher in einer geringeren Konzentration als der maximal zu tolerierenden Konzentration zu verwenden. So sollte z. B. in Fig. 1 bei einer Vinylacetatkonzentration im Mischpolymerisat von 22 Gewichtsprozent eine Weichmacherkonzentration von maximal 50 bis 55 Teilen je 100 Teile Harz gewählt werden, um bestimmt ein anschließendes Ausschwitzen des Weichmachers aus dem weichgemachten Präparat zu vermeiden. Die Auswahl der zweckmäßigsten Konzentration eines besonderen Weichmachers für jedes Mischpolymerisatpräparat kann vom Fachmann leicht getroffen werden.

Das Verfahren zur Einverleibung des Weichmachers in das Mischpolymerisat ist nicht sehr entscheidend, und es kann irgendeines der zu diesem Zweck bekannten Verfahren angewendet werden. So sind z. B. ein Zweiwalzenstuhl, ein Banbury-Mischer, ein gewöhnliches, mit einem geeigneten Mischer versehenes Gefäß und eine Einfach- oder Doppelschraubenstrangpresse zum wirksamen Mischen des Weichmachers mit dem Mischpolymerisat geeignet. Bei Verwendung eines Zweiwalzenstuhles z. B. werden Mischpolymerisat und Weichmacher eine ausreichend lange Zeit gemischt und erweicht, um ein vollständiges Mischen und Einverleiben des Weichmachers in das Mischpolymerisat zu gewährleisten.

Obgleich Weichmacher und Mischpolymerisat bei Zimmertemperatur gemischt werden können, werden erhöhte Temperaturen zur Erzielung homogener Mischungen, d. h. Temperaturen von 100 bis 150°C, bevorzugt. Es wurde gefunden, daß das Mischen auf einem auf 100°C erhitzten Zweiwalzenstuhl ein weniger undurchsichtiges, weichgemachtes Mischpolymerisatpräparat liefert, als wenn es bei Zimmertemperatur verwalzt worden wäre.

Es ist zwar bereits bekannt, organische Phosphorsäureester zum Weichmachen anderer Polymerisate zu verwenden. Daraus kann jedoch die Brauchbarkeit dieser Ester zum Weichmachen von Mischpolymerisaten von Äthylen und einem Vinylester nicht hergeleitet werden. Es hat sich im Laufe der Forschungen über Weichmacher herausgestellt, daß die Wirksamkeit von Weichmachern für spezielle Polymerisate jeweils empirisch festgestellt werden muß und daß ein Voraussagen über eine eventuelle Brauchbarkeit eines für ein bestimmtes Mischpolymerisat brauchbaren Weichmachers für ein anderes Mischpolymerisat nicht möglich ist.

Von einem Weichmacher werden im wesentlichen drei wichtige Eigenschaften verlangt:

1. Er muß ein Lösungsmittel für das Polymere sein;
2. er muß das Polymere bei Zimmertemperatur erweichen, und
3. er muß mit dem Polymeren lange Zeit verträglich sein.

Sehr häufig erfüllen verschiedene Verbindungen zwei der obengenannten drei Bedingungen. Sehr häufig wird dabei die dritte Bedingung, nämlich die Verträglichkeit, nicht erfüllt, und es entstehen ent-

weder käseartige Massen, oder die Weichmacher schwitzen nach verhältnismäßig kurzer Zeit aus.

Der Erfinder hat sich die Aufgabe gestellt, Weichmacher für Mischpolymerisate aus Äthylen und Vinyl-
estern zu finden, eine Klasse von Mischpolymerisaten, für die es noch keine brauchbaren Weichmacher gab.

Es war nicht vorauszusehen, daß gerade die hierin beschriebenen Phosphate für diesen Zweck brauchbar sein würden, da nämlich diese Weichmacher keine weichmachende Wirkung der einen Komponente der Mischpolymerisate, nämlich des Polyäthylens, zeigen. Zum anderen hat es sich gezeigt, daß auch die üblichen Weichmacher für Polyvinylacetat, als der anderen Komponente des Mischpolymerisates, für die genannten Mischpolymerisate nicht brauchbar sind.

Beispiel 1

Eine Mischung aus einem Mischpolymerisat von Äthylen und Vinylacetat, das 16,7 Gewichtsprozent polymerisiertes Vinylacetat enthält, und 6 Teilen Tri-

(2-äthylhexylphosphat) Weichmacher je 100 Teile Mischpolymerisat wurde wie folgt hergestellt:

Das Mischpolymerisat wurde zuerst auf einem auf 100°C erhitzten Zweiwalzenstuhl erweicht. Nach etwa 2 Minuten wurde der Weichmacher zugefügt und mit dem Mischpolymerisat verwalzt, bis dieser völlig in das Mischpolymerisat einverleibt war. Das weichgemachte Mischpolymerisatpräparat wurde dann vom Walzenstuhl abgenommen und auf seine Eigenschaften untersucht. Die physikalischen Eigenschaften der Produkte sind in der Tabelle gezeigt.

Beispiele 2 und 3

Beispiel 1 wurde unter Verwendung desselben Weichmachers und Mischpolymerisates wiederholt, wobei jedoch die Weichmachermenge auf 19 bzw. 31 Teile je 100 Teile Polymerisat erhöht wurde. In beiden Fällen wurden homogene Produkte erhalten, deren physikalische Eigenschaften in der Tabelle angegeben sind.

Beispiel	Weichmacher	Menge (%)	Zugfestigkeit (*) (kg/cm ²)	Dehnung (*) (%)	Steifheit (*) (kg/cm ²)	Ausschwitzen (*)
Kontrolle	kein	—	81,2	820	266	—
1	Tri-(2-äthylhexyl)-phosphat	6	30,45	715	189	—
2	Tri-(2-äthylhexyl)-phosphat	19	44,1	665	154	—
3	Tri-(2-äthylhexyl)-phosphat	31	27,65	395	108	—

(*) ASTM-Test D 638-58 T.

(*) ASTM-Test D 638-58 T.

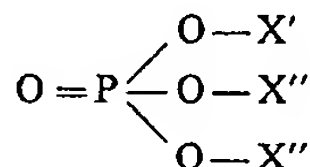
(*) ASTM-Test D 882-56 T.

(*) Festgestellt nach 2wöchigem Altern bei Zimmertemperatur.

(*) In Teilen pro 100 Teile Polymerisat.

Patentanspruch:

Verwendung von als Weichmacher für Polymere bekannten organischen Phosphaten der allgemeinen Formel



in welcher X' für eine Alkylgruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen steht und X'' eine Alkyl-

gruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, eine Alkaryl- oder eine Aralkylgruppe bedeutet, zum Weichmachen von Mischpolymerisaten aus Äthylen und Vinylestern.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 872 048;
britische Patentschrift Nr. 796 573;
USA.-Patentschriften Nr. 2 668 174, 263 048.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Nummer: 1 282 942
 Int. Cl.: C 08 f
 Deutsche Kl.: 39 b4 - 37/00
 Auslegetag: 14. November 1968

